

气溶胶水溶性有机物 (WSOC) 中二元羧酸的测定¹⁾

许士玉 胡 敏²⁾ 曾立民

(北京大学环境科学中心, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京, 100871)

摘 要

提出了 BF_3 /丁醇酯化衍生反应-GC/MS 分析大气气溶胶水溶性有机物 (WSOC) 中二元羧酸 (乙二酸、丙二酸和丁二酸) 的测定方法. 其相应酯化产物乙二酸二丁酯、丙二酸二丁酯和丁二酸二丁酯的线性范围为 $1 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} - 1 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 精密度分别为 1.67%, 3.04% 和 5.28%; 最低检测限分别为 $1.9 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $1.1 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.25 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 并实测了北京市秋、冬两季乙二酸、丙二酸和丁二酸的平均浓度水平, 分别为 $444 \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$, $40 \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$, $302 \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$.

关键词: 气溶胶, 水溶性有机物, 乙二酸, 丙二酸, 丁二酸.

二元羧酸是气溶胶水溶性有机物 (WSOC) 非常重要的组成成分, 二元羧酸主要以乙二酸、丙二酸和丁二酸为主^[1]. 本研究工作的目的是将 WSOC 中二元羧酸的测定方法用于北京市城市大气气溶胶的测定.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

HP6890 气相色谱仪带质谱检测器 (MSD5973), 配 HP 化学工作站 (Hewlett-Packard, USA), 色谱柱固定相为 5% 苯基甲基硅胶的 HP-5MS 毛细管柱, $30 \text{m} \times 250 \mu\text{m} \times 0.25 \mu\text{m}$.

所用试剂均为分析纯, 所有溶液均用高纯水 (二次去离子水经过滤、 KMnO_4 蒸馏, 以除去水中可能存在的痕量 H_2O_2 、有机物及细菌) 配制. 10% BF_3 /丁醇 (Supelco Park Bellefonte, PA, USA), 丙酮 (北京化工厂), 正己烷 (北京益利精细化学品有限公司). 标准溶液为乙二酸二丁酯 (99%, Acros organics, Supelco Park, USA), 丙二酸二丁酯和丁二酸二丁酯 (自己合成) 的正己烷溶液, 现用现配.

1.2 气溶胶样品中 WSOC 的提取和浓缩

采集在石英膜上的气溶胶样品以高纯水为溶剂, 于室温下分三次用超声波震荡洗涤各 40min, 每次高纯水的用量为 10ml, 三次滤液合并得到气溶胶样品中 WSOC 的提取液. 若样品不能及时测定, 放入冰箱中贮存 (-20°C).

利用 XZ-7 旋转蒸发器, 80°C 水浴加热, 水泵抽真空, 通过旋转蒸发, 把样品水溶液浓缩为固体, 时间约为 40min.

1) 国家自然科学基金资助项目 (29877002, 29837190). 2) 通讯联系人.

1.3 酯化衍生反应, 生成物的萃取和浓缩

向浓缩的固体样品中加入 0.4ml 10% BF_3 /丁醇酯化试剂, 在超声波作用下, 混合 1min, 然后在 100℃水浴条件下, 反应 1h, 小烧瓶反应器上接冷凝回流装置。

酯化反应完全后, 向小烧瓶中加入 8ml 正己烷进行溶解, 再转入分液漏斗, 加入 4ml 高纯水, 进行萃取, 水层废弃。共萃取 3 次, 每次水量均为 4ml。把有机层转入 10ml 梨型瓶中, 40℃水浴加热, 旋转蒸发掉正己烷, 时间约为 40min, 余下的是衍生反应生成的丁酯。

1.4 色谱和质谱条件

色谱条件: 进样口温度 250℃, 柱温采用程序升温, 初温 50℃, 保持 2min, 然后以 $30^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速度升至 120℃, 再以 $8^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速度升至 300℃, 保持 10min。载气为高纯氦气 ($\geq 99.999\%$, 北京普莱克斯公司), 流速 $1.0\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, 无分流进样。

质谱条件: 接口温度 AUX 305℃, EI 离子源, 电子能量 70eV, 离子源温度 230℃, 四极杆温度 150℃, 电子倍增管电压 1341V, 扫描范围 30—550 原子质量单位 (amu)。

定性与定量: 以保留时间和 MS 质谱峰定性, 乙二酸二丁酯、丙二酸二丁酯和丁二酸二丁酯的保留时间分别为 8.402min, 9.399min, 10.974min。峰面积定量。

2 结果与讨论

2.1 最佳测定条件的选择

进样方式: 样品浓度约为 $1\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 到 $1\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的痕量组分, 故采用不分流进样。

载气和载气流速: 载气为高纯 He 气, 恒流速。通过对流速为 $0.6\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $1.0\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 进行比较发现, 流速为 $1.0\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 峰型更好, 相应缩短样品峰流出的时间, 故流速设定为 $1.0\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

色谱柱程序升温: 相对于恒温, 毛细管柱柱温程序升温有以下优点: (a) 对于沸点范围宽的样品可以缩短其分析时间; (b) 保留值的重现性较好; (c) 改善样品的检测限等, 故采用程序升温。

(1) 初始温度: 初始温度要求低于样品中主要挥发组分的馏出温度, 如乙二酸二丁酯的馏出温度为 160℃; 但应高于固定相的凝固温度, 因为低温时固定相的粘度会增加 (固定相 5% 苯基甲基硅胶适用的温度范围为 20℃—350℃), 因此, 初始温度应比柱效和样品容量刚刚要降低时的临界温度稍高。在考虑以上的条件和参考国外文献的基础上, 本实验设定的初始温度为 50℃。

(2) 终止温度: 终止温度依据固定相和样品的稳定性, 以及样品中大部分挥发组分的沸点来选择, 本实验设定的终止温度为 300℃。

(3) 程序升温的设定: 从分辨率的角度来看升温速率对流量的比值愈小则分辨率愈高, 但相应分析时间就愈长。本实验在满足高分辨率的前提下, 设定两段程序升温, 即初始温度为 50℃, 保持 2min, 然后以 $30^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率上升到 120℃, 再以 $8^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率上升到 300℃, 保持 10min。分析一个样品所需时间约 40min。

2.2 线性范围、精密度和最低检测限

乙二酸二丁酯、丙二酸二丁酯和丁二酸二丁酯的线性范围为 $1 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 到 $1 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$. 以 $5 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 乙二酸二丁酯、丙二酸二丁酯和丁二酸二丁酯标准溶液, 连续进样 6 次 (进样量为 0.5 μl), 计算其精密度 (相对标准偏差) 分别为 1.67%, 3.04% 和 5.28%; 最低检测限分别为 $1.9 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $1.1 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 和 $1.25 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (信噪比为 5).

2.3 北京市大气气溶胶中水溶性有机酸的测定

在 1999 年 9 月 27 日—2000 年 1 月 25 日间进行了气溶胶 TSP 的采集, 总样本数为 43. 采样点位于北京大学光华管理学院三楼楼顶平台, 距地面高度约为 15m, 距主干交通路线 白颐路约 100m. 采样设备为 TSP 切割器 ($\phi 90\text{mm}$, 青岛崂山仪器厂), KB120 采样泵 (青岛崂山仪器厂), 采样膜为石英滤膜 (PALL 公司, 日本), 采样前需对石英膜进行预处理 (450 $^{\circ}\text{C}$ 温度下加热 4h). 气体流量设定为 $120 \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 采样时间为 24h (9: 00am—9: 00am). 分析结果见表 1.

表 1 北京市气溶胶中二元羧酸的测定结果及与国外城市测定结果的比较

Table 1 The concentration results of dicarboxylic acids in Beijing with comparison with those in the urban area of foreign countries ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$)

地区	乙二酸	丙二酸	丁二酸	文献
美国纽约州, 半城区	58—360	43—107	55—167	Khawaja (1995) ^[2]
东京, 城区	1352	322	279	Sempere et al. (1994) ^[3]
洛杉矶, 城区	未检出	33	66	Rogge et al. (1993) ^[4]
维也纳, 城区	340	244	117	Limbeck et al. (1999) ^[1]
北京	444 (3—2839)	40 (1—359)	302 (6—2535)	本研究工作

北京市秋、冬季乙二酸、丙二酸和丁二酸的平均浓度水平为 $444 \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$, $40 \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $302 \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 乙二酸浓度最高, 丁二酸次之, 丙二酸含量最低. 乙二酸是最主要的二元羧酸, 与国外检测结果相似. 这是由于乙二酸是光化学链反应的最终产物, 并且机动车尾气排放的二元羧酸中, 乙二酸浓度最高. 但三种二元羧酸浓度变化范围很大 (2—3 个数量级). 与国外同类城市比较, 北京大气气溶胶中二元羧酸浓度与国外城市水平相当, 低于东京, 但高于洛杉矶、维也纳和纽约州城镇; 而且, 乙二酸、丙二酸和丁二酸的相对含量也有差别, 北京市丁二酸的含量较高.

3 结论

本文提出了 BF_3 /丁醇酯化衍生反应-GC/MS 分析大气气溶胶水溶性有机物中二元羧酸的测定方法. 其相应酯化产物乙二酸二丁酯、丙二酸二丁酯和丁二酸二丁酯三种标准物质的线性浓度范围为 $1 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 到 $1 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 精密度分别为 1.67%, 3.04% 和 5.28%; 最低检测限分别为 $1.9 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $1.1 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 和 1.25×10^{-6}

$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 均能够满足实际大气测量的需要.

实测北京市秋、冬两季乙二酸、丙二酸和丁二酸的平均浓度分别为 $444\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$, $40\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $302\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 北京大气气溶胶中二元羧酸浓度与国外城市水平相当, 低于东京, 但高于洛杉矶、维也纳和纽约州城镇. 北京市大气气溶胶二元羧酸含量中, 乙二酸浓度最高, 丁二酸次之, 丙二酸含量最低.

参 考 文 献

- [1] Limbeck A, Puxbaum P, Organic Acids in Continental Background Aerosols. *Atmospheric Environment*, 1999, **33** 1847—1852
- [2] Khwaja H A, Atmospheric Concentrations of Carboxylic Acids and Related Compounds at a Semiurban Site. *Atmospheric Environment*, 1995, **29** 127—139
- [3] Sempere R, Kawamura K, Comparative Distributions of Dicarboxylic Acids and Related Polar Compounds in Snow, Rain and Aerosols from Urban Atmosphere. *Atmospheric Environment*, 1994, **28** 449—459
- [4] Rogge W F, Mazurek M A, Cass G R, Quantification of Urban Organic Aerosols at a Molecular level: Identification, Abundance and Seasonal Variation. *Atmospheric Environment*, 1993, **27** 1309—1330

2001 年 2 月 7 日收到.

DETERMINATION OF DICARBOXYLIC ACIDS OF WATER SOLUBLE ORGANICS IN AEROSOL

XU Shi-yu HU Min ZENG Li-min

(State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control,
Center for Environmental Sciences, Peking University, Beijing, 100871)

ABSTRACT

This paper set up the identification method of BF_3/π butanol derivatization-GC/MS for analyzing dicarboxylic acids of water soluble organics in aerosol. The linear concentration of dibutyl oxalate, dibutyl malonate and dibutyl succinate ranged from $1 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ to $1 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, the accuracy was 1.67%, 3.04% and 5.28%, respectively, and the detection limits were $1.9 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $1.1 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ and $1.25 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, respectively. The identification method was applied for Beijing aerosol samples in fall and winter. The average concentrations for oxalic acid, malonic acid and succinic acid were $444\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$, $40\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ and $302\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively.

Keywords: aerosol, water soluble organics, oxalic acid, malonic acid, succinic acid.